



①9 **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 199 55 789 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**B 01 J 19/00**  
// B01J 37/00

⑳ Aktenzeichen: 199 55 789.6  
㉔ Anmeldetag: 19. 11. 1999  
㉔③ Offenlegungstag: 23. 5. 2001

**DE 199 55 789 A 1**

⑦① Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦④ Vertreter:  
Patent- und Rechtsanwälte Bardehle, Pagenberg,  
Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, 68165  
Mannheim

⑦② Erfinder:  
Hibst, Hartmut, Prof. Dr., 69198 Schriesheim, DE;  
Schunk, Stephan, 69115 Heidelberg, DE; Sterzel,  
Hans-Josef, Dr., 67125 Dannstadt-Schauernheim,  
DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑤④ Verfahren zur kombinatorischen Herstellung einer Bibliothek von Materialien

⑤⑦ Beschrieben ist ein Verfahren zur kombinatorischen Herstellung einer Bibliothek von Materialien in Form einer zweidimensionalen Matrix im Oberflächenbereich eines flächigen Substrats, bei dem mindestens zwei unterschiedliche sprühfähige Materialkomponenten aus mindestens zwei Sprühdüsen, die vom Substrat und voneinander beabstandet sind, auf dieselbe Seite des Substrats gesprüht werden, so daß in unterschiedlichen Oberflächenbereichen des Substrats Materialien mit unterschiedlicher Zusammensetzung erhalten werden.

**DE 199 55 789 A 1**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kombinatorischen Herstellung einer Bibliothek von Materialien in Form einer zweidimensionalen Matrix im Oberflächenbereich eines flächigen Substrats.

Die parallelisierte Herstellung und Testung von Materialien mit geeigneten physikalischen oder chemischen Eigenschaften ist ein Gebiet in der Materialforschung, das gegenwärtig stark an Beachtung gewinnt.

Die WO 98/47613 offenbart eine Reihe von Verfahren, mit denen mittels Sputter-, CVD- oder PVD-Techniken Bibliotheken von potentiell interessanten Materialien erzeugt werden können. Im Kern betrifft diese Anmeldung die Verwendung geeigneter Maskentechniken, die eine definierte Abscheidung von mindestens 2 Komponenten (die als getrennte Substrate vorliegen) auf einem Substrat ermöglicht, wodurch Kompositmaterialien erhalten werden. Weiterhin können durch das Verfahren durch Erzeugung von Gradienten auf dem besputterten Substrat komplette Bibliotheken von Materialien unterschiedlicher Zusammensetzung erzeugt werden.

Die beschriebenen Verfahren weisen eine Reihe von Nachteilen auf. Zum einen werden kontinuierliche kompakte Bibliotheken auf einem Substrat erzeugt, die erst nachträglich durch mechanische Trennung auf gewünschte Eigenschaften separat voneinander getestet werden können. Zum anderen sind die durch diese Substratbeschichtungstechniken hergestellten Probenmengen sehr klein (wenige Milligramm als dünne Schichten auf Substraten), so daß eine definierte Behandlung wie Sinterprozesse oder Behandlung mit bestimmten Medien (Flüssigkeiten, Gase) Schwierigkeiten bereiten, insbesondere bei der Reproduktion von Prozeßparametern oder der Ausskalierung von Probenmengen. Ein weiterer Nachteil des Sputterverfahrens besteht darin, daß die Morphologie der hergestellten Materialien hinsichtlich Kristallinität und Korngröße sich sehr von durch konventionelle, also durch Sprüh-, Fäll- oder Imprägnierungstechniken hergestellte Materialien unterscheiden kann. Damit ist ein Erfolg dieser kombinatorischen Methode unsicher, weil Materialeigenschaften wie z. B. Härte, Ionenleitfähigkeit, Wärmeleitfähigkeit, Dielektrizitätskonstante, elektrische Leitfähigkeit, Thermokraft, magnetische Eigenschaften, Porosität u. a. in hohem Maße von der Kristallinität, der kristallographischen Beschaffenheit der Kristallite bzw. der Feinteiligkeit der Partikel, den Defekten und Korngrenzen und anderen stark von den Herstellparametern beeinflussbaren Parametern abhängen. Eine weitere Problematik bei den beschriebenen Herstelltechniken besteht in der Testung einer nützlichen Eigenschaft des Materials ohne den Einfluß des Substrates, die aufgrund der kleinen Materialmenge und Filmdicke nur schwer möglich ist. Für spezielle Anwendungen, wie elektronische oder magnetische Eigenschaften, ist es von großem Interesse, trägerfreie Substrate zu erzeugen und die so erhaltenen Materialien auf ihre nützlichen Eigenschaften zu testen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens zur kombinatorischen Herstellung einer Bibliothek von Materialien in Form einer zweidimensionalen Matrix im Oberflächenbereich eines flächigen Substrats, das die Nachteile der bekannten Verfahren vermeidet und eine vereinfachte Verfahrensführung zuläßt. Die erhaltenen Materialien sollen möglichst praxisnah hergestellt und untersucht werden, so daß spezielle, durch das kombinatorische Herstellungsverfahren bewirkte Effekte unterdrückt werden.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur kombinatorischen Herstellung einer Bibliothek von Materialien in Form einer zweidimensionalen Matrix im Oberflächenbereich eines flächigen Substrats, bei dem mindestens zwei unterschiedliche sprühfähige Materialkomponenten aus mindestens zwei Sprühdüsen, die vom Substrat und voneinander beabstandet und bevorzugterweise im wesentlichen senkrecht zum flächigen Substrat gerichtet sind, auf dieselbe Seite des Substrats gesprüht werden, so daß in unterschiedlichen Oberflächenbereichen des Substrats Materialien mit unterschiedlicher Zusammensetzung erhalten werden.

Dabei ist das flächige Substrat vorzugsweise horizontal angeordnet und wird vertikal von oben besprüht, wobei sich die Sprühdüsen bevorzugt in einer zum flächigen Substrat parallelen Ebene befinden. Die Sprühdüsen sind dabei in der Regel starr angeordnet.

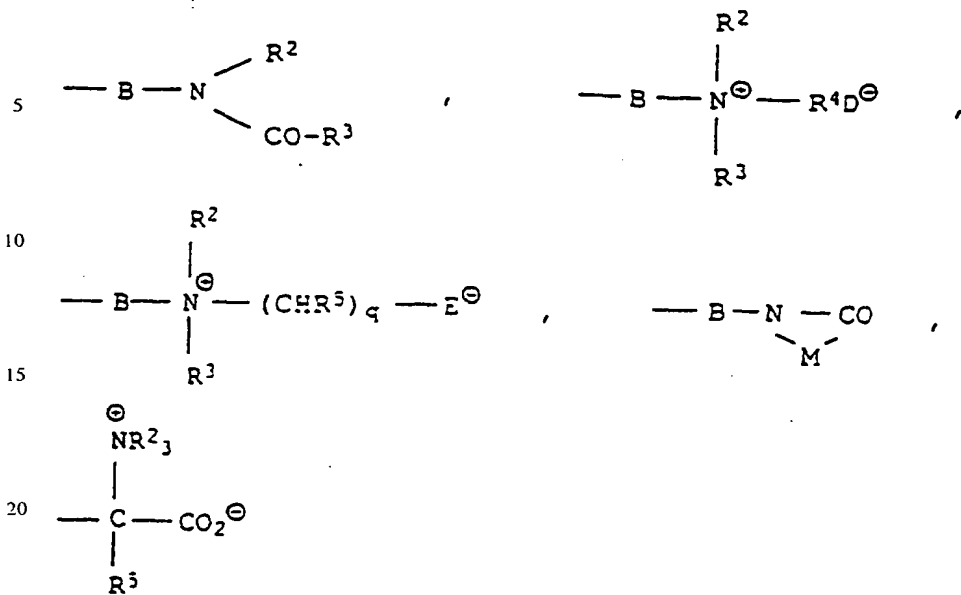
Der Begriff "Bibliothek von Materialien" bedeutet, daß eine Vielzahl unterschiedlich zusammengesetzter Materialien auf einem Substrat erzeugt werden. Vorzugsweise werden mindestens 10, besonders bevorzugt mindestens 100 unterschiedliche Materialien auf dem Substrat gebildet.

Der Ausdruck "im Oberflächenbereich" bedeutet, daß die Materialien beispielsweise auf einem flächigen Substrat gebildet werden, wobei die sprühfähigen Materialkomponenten nicht in das Substrat eindringen. Dies ist beispielsweise bei glatten Keramik- oder Kunststoffsubstraten der Fall, in denen beispielsweise die sprühfähigen Materialkomponenten in Vertiefungen aufgenommen werden.

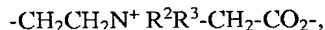
Es kann sich aber auch um zumindest teilweise poröse Substrate handeln, in die die sprühfähigen Materialkomponenten zumindest teilweise einziehen oder eindringen. Dabei wird erfindungsgemäß das Material in der obersten Schicht des flächigen Substrats gebildet, d. h. im Oberflächenbereich. In diesem Fall beträgt die Eindringtiefe der sprühfähigen Materialkomponenten vorzugsweise maximal 1000 µm, insbesondere maximal 100 µm.

Der Ausdruck "Flächiges Substrat" bedeutet ein Substrat, das sich in zwei Raumrichtungen wesentlich stärker erstreckt als in der dritten Raumrichtung. Das flächige Substrat muß nicht eben sein, es kann sich beispielsweise um eine Reihe von Schälchen oder Vertiefungen auf oder in einer Platte handeln. Beispielsweise kann es sich um eine Tüpfelplatte handeln oder eine entsprechende Platte, die in regelmäßigen Abständen Vertiefungen aufweist. Die genaue Ausgestaltung des flächigen Substrates ist jedoch nicht beschränkt. Es können auch auf andere geeignete Weise einzelne Abschnitte (Matrixelemente) auf dem flächigen Substrat abgetrennt sein.

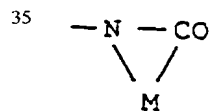
Der Ausdruck "im wesentlichen senkrecht" bedeutet, daß ausgehend von einem ebenen Substrat oder von einem Substrat mit einer Hauptebene der Sprühstrahl im Mittel senkrecht zu flächigen Substrat gerichtet ist. Beim Versprühen kommt es immer zur Bildung eines Sprühkegels. Dabei sollte die Mittelachse des Sprühkegels im wesentlichen senkrecht auf dem flächigen Substrat stehen. Dabei beträgt die Abweichung zur Senkrechten maximal 10 Grad, vorzugsweise maximal 5 Grad, besonders bevorzugt maximal 2 Grad. In der Regel wird die Ausrichtung des Sprühstrahls nicht geändert, d. h. die Sprühdüse ist starr angeordnet. Die Sprühkegel der einzelnen Sprühdüsen oder die jeweils besprühten Flächen des Substrats überlappen dabei vorzugsweise zumindest teilweise, so daß auf unterschiedliche Bereiche des Substrats unterschiedliche Mengen der Komponenten aufgebracht werden.



wobei folgende Gruppen bevorzugt sind:



- 30 D<sup>-</sup> Acetat, Formiat, Propionat oder Hydroxyd, vorzugsweise Acetat,  
E<sup>-</sup> Carboxylat oder Sulfonat, vorzugsweise Carboxylat,  
M eine Brückengruppierung zur Vervollständigung eines Pyrrolidon-, oder Succinimid- oder Maleinimidrings als Grup-  
pierung



- 40 n 1 bis 50, vorzugsweise 2 bis 25,  
q 1 bis 4, vorzugsweise 1,  
x, y 1 oder 2 mit der Maßgabe, daß  $x+y \leq 3$  ist,  
R<sup>1</sup> (C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>)-Alkylgruppe oder wenn A = 0 (C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>)-alkylsubstituierter Phenylrest, vorzugsweise (C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkyl-  
gruppe, darunter besonders Gemische aus (C<sub>13</sub>/C<sub>15</sub>)-Oxoalkoholresten sowie (C<sub>12</sub>/C<sub>14</sub>)- und (C<sub>16</sub>/C<sub>18</sub>)-Fettalkoholresten;  
45 im Fall, daß A für Sauerstoff steht, vorzugsweise tert.-Butyl-, iso-Octyl- und iso-Nonylphenyl,  
R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> Wasserstoff, Methyl oder Ethyl, vorzugsweise Wasserstoff oder Methyl,  
R<sup>5</sup> Wasserstoff, Methyl.

Bei den Verbindungen (I) handelt es sich um Alkylenoxid- oder Polyalkylenoxidderivate mit Resten  $(R^1)_x$ -A- und -Z als terminierende Gruppen.

- 50 Die Dispergatoren der allgemeinen Formel (I) finden erfindungsgemäß Verwendung zur Dispergierung feinteiliger Feststoffe in einem fließfähigen Medium (Dispergiermittel).

Derartige Feststoffe sind bevorzugt oxidische oder nichtoxidische anorganische Pulver und Metallpulver.

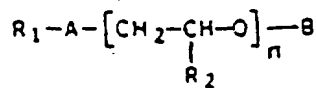
Feinteilig bedeutet, daß die mittleren Korngrößen im allgemeinen 0,1 bis 10  $\mu\text{m}$  betragen.

- Fließfähige Medien, (Dispergiermittel) umfassen Flüssigkeiten, die bei Raumtemperatur flüssig sind, wie Wasser oder organische Lösungsmittel wie Alkohole, Ether, Etheralkohole, Ester, aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, halogenierte Kohlenwasserstoffe, Amine, Amide und Nitroverbindungen. Es können auch Mischungen dieser Stoffe verwendet werden. Aus den oben genannten feinteiligen Feststoffen, den fließfähigen Medien sowie Verbindungen der Formel (I) sind erfindungsgemäß zu applizierende Zubereitungen erhältlich.

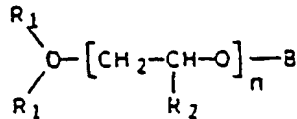
Die Herstellung der erfindungsgegemäß eingesetzten Zubereitungen erfolgt in an sich bekannter Weise. So hat es sich besonders bewährt, im kleinen Maßstab die Dispergierung mit Ultraschallwellen vorzunehmen, indem Dispergiermedium und Dispergator in einem Ultraschallbad mit dem Feststoff versetzt werden.

Für größere Ansätze wird man zweckmäßigerweise auf die Vermahlung, z. B. in einer Schwingmühle oder Kugelmühle, zurückgreifen.

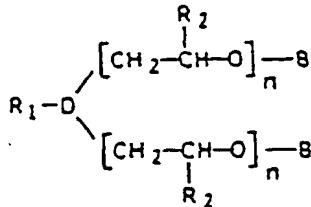
Im Sinne der Erfindung als hoch effektive Dispergatoren zur Herstellung von Zubereitungen stabiler, hochkonzentrierter und niedrigviskoser Sprühmedien sind auch Dispergatoren der folgenden Formeln gut geeignet:



oder



oder



in denen  $R_1$  ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 10 bis 40 C-Atomen, A die Gruppierung -O- oder

-C(O)-O-,

$R_2$  an unterschiedlichen Positionen unabhängig voneinander -H, -CH<sub>3</sub> oder -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>,

B die Gruppierung -HSO<sub>3</sub>-, -H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-,

-(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-C(O)-OZ,

-(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-NH<sub>2</sub>-, -NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub> NH<sub>2</sub> oder

-(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-C(O)-NY<sub>2</sub>,

in der Z für Wasserstoff, Alkalimetall oder Ammonium,

x für eine ganze Zahl von 1 bis 3 und y für H oder -CH<sub>3</sub> steht,

D die Gruppierung >N- oder

>N-C(O)-(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-,

in der x ebenfalls die obige Bedeutung hat und n eine ganze Zahl von 1 bis 40 ist, bedeutet.

Vorzugsweise werden von den Dispergiermitteln 0,1 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf den Feststoff eingesetzt.

Die durch das Sprühen aus zwei oder mehreren Düsen erhaltenen Schichten mit unterschiedlichen Zusammensetzungen werden bevorzugt einer thermischen Behandlung ausgesetzt. Diese kann sowohl während des Sprühprozesses als auch danach erfolgen. Erfolgt die thermische Behandlung während des Sprühprozesses, so erfolgt die Ablagerung der zerstäubten Materialien auf ungeheizte oder aufgeheizte Substrate (T = 0–1500°C, ungeheizt bevorzugt 0 bis 40°C, geheizt bevorzugt 150–800°C).

Erfolgt die thermische Behandlung nach der Zerstäubung der einzelnen Medien, so kann über die Zeit, in der sich die versprühten Rohmassen bis zu einer nachfolgenden thermischen Behandlung absetzen können, die Porosität der entstehenden Festkörper gesteuert werden. Tendenziell wird ein längeres Absetzen eher dichte Massen ohne Poren erzeugen, während poröse Körper durch direkt nachfolgende thermische Behandlung erzielt werden können.

Der stoffliche Gradient der Materialkomponenten parallel zur Substratoberfläche ist nützlich, um Legierungen oder Verbindungen von Metallen und/oder Nichtmetallen, gemischte Oxide von Metallen und/oder Nichtmetallen oder andere Verbindungsklassen unterschiedlicher Zusammensetzungen herzustellen, die mittels spraypyrolytischen Verfahren zugänglich sind. Durch geeignete räumliche Anordnung der definierten Plätze auf dem Substrat kann die besprühte Matrix in Sektoren aufgeteilt werden, in denen, nach Art der "Stochastik", es zu einer Anreicherung jeweils einer der Komponenten kommt, so daß ein möglichst großer Bereich der potentiell herstellbaren Komponentenmischungen erzeugt werden kann. Vorzugsweise werden die Sprühdüsen in einer Ebene parallel zur Substratoberfläche angeordnet, so daß sie jeweils den gleichen Abstand zum Substrat haben. Dabei sind die Sprühdüsen vorzugsweise so angeordnet, daß sich die Sprühkegel auf der Substratoberfläche überlappen, so daß sich Bereiche unterschiedlicher Zusammensetzung ergeben. Beispielsweise können drei Sprühdüsen in den Ecken eines gleichseitigen Dreiecks angeordnet sein, und die Sprühkegel so eingestellt werden, daß jeweils Bereiche auf dem Substrat erhalten werden, in denen nur eine Materialkomponente, zwei der Materialkomponenten bzw. drei Materialkomponenten vorliegen. Dies bedeutet, daß die Sprühkegel bzw. die auf dem Substrat erhaltenen kreisförmigen Sprühflächen sowohl in der Zweierkombination als auch in der Dreierkombination überlappen. Für die jeweilige Zusammensetzung spielen dabei sowohl die räumliche Düsenanordnung, als auch die Anordnung der definierten Substratplätze eine Rolle. Wie bereits oben beschrieben, kann auch über die zeitliche Abfolge des Besprühens mit unterschiedlichen Komponenten eine weitere Variable bei der Zusammensetzung eingeführt werden.

Als Matrices oder Substrate eignen sich im Hinblick auf Materialien, die potentiell als Aktivkomponenten in der heterogenen Katalyse Anwendungspotential haben sollen, solche Materialien, die in DE-A-198 05 719 aufgeführt sind.

Solche Materialien sind im wesentlichen Trägermaterialien (insbesondere Formkörper, zum Beispiel Röhrchen), die eine Porosität aufweisen wie im wesentlichen Keramiken (Oxide, Nitride, Carbide) wie Glaskeramik oder Sinterquarz, Metalle und Aktivkohlen. Auch glatte oder dichtgesinterte Materialien wie Glas können Einsatz finden. Solche Formkörper können ebenfalls durch geeignete Anordnung von innen oder außen mit den potentiellen Aktivmassen beschichtet werden, zum Beispiel durch Auftrennen von Röhrchen in zwei Hälften, die für einen nachfolgenden katalytischen Test wie-

5 den, zum Beispiel durch Auftrennen von Röhrchen in zwei Hälften, die für einen nachfolgenden katalytischen Test wie-  
 10 der zusammengefügt und dann z. B. wie in DE-A-198 05 719 beschrieben als potentielle Aktivmasse in einem Rohrreaktor eingesetzt werden können.  
 Potentielle Komponenten, die als Aktivmasse interessant sein können, sind zum Beispiel Metalle der Gruppen IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB und VIII, sowie Lanthanoiden und Actinoiden, sowie Metalle und Nichtmetalle der Gruppen

15 IA, IIA, IIIA, IVA, VA und VIA.  
 Als weitere nützliche Eigenschaften so hergestellter Materialien kommen Eigenschaften wie Supraleitfähigkeit, Sauerstoffionenleitfähigkeit bei erniedrigten Temperaturen kleiner als 900°C oder hoher Seebeckkoeffizient in Frage.

Hier sind insbesondere solche Materialien interessant, die Halbleitereigenschaften aufweisen und neben hohen Seebeckkoeffizienten hohe elektrische Leitfähigkeiten und gleichzeitig niedrige Wärmeleitfähigkeiten aufweisen.

15 Gemäß der vorstehend beschriebenen Ausführungsform wird das flächige Substrat während des Sprühens nicht bewegt. Dabei ist das flächige Substrat vorzugsweise in einzelne definierte Plätze unterteilt, die voneinander abgegrenzt sind.

Es ist auch möglich, das flächige Substrat während des Sprühens in mindestens eine Richtung innerhalb der Flächenebene zu verschieben. Dabei liegt das flächige Substrat vorzugsweise in Form eines flächigen flexiblen Bandes vor, das in Längsrichtung durch eine von den Sprühdüsen gebildete Sprühzone bewegt wird.

20 Beispielsweise kann das Band von einer Rolle oder Walze abgewickelt, durch die Sprühzone geführt und auf eine weitere Walze oder Rolle aufgewickelt werden. Die in der Sprühzone, beispielsweise in Bandrichtung hintereinander angeordneten Sprühdüsen können dabei phasenmoduliert betrieben werden. Dabei können beispielsweise auch alle Düsen auf den gleichen Abschnitt des Bandes gerichtet sein. Sowohl durch Steuerung der Vorschubgeschwindigkeit des Bandes als auch zeitlich modulierende Ansteuerung der einzelnen Sprühdüsen ergeben sich variierende Zusammensetzungen auf dem Band.

Beschichtungsverfahren, bei denen kontinuierliche Verfahren genutzt werden, wie etwa die Beschichtung von Bändern mittels Verfahren des Bandes in eine Richtung unter gleichzeitiger Beschichtung mittels Spraypyrolyse, eignen sich somit ebenfalls für die Herstellung von Materialbibliotheken. Dadurch, daß die versprühte Menge der zu zerstäubenden Komponenten, die sich auf dem mit konstanter Geschwindigkeit laufenden Band ablagert, als Funktion der Zeit für die einzelnen Komponenten phasenverschoben variiert wird (phasenmodulierte Düsensteuerung), besitzt das resultierende Band auf seiner ganzen Länge unterschiedliche Zusammensetzungen, und es kann in den einzelnen Abschnitten auf nützliche Eigenschaften getestet werden. Geeignete Bandmaterialien sind Metallbänder, -netze, -gewebe, -gestricke oder -filze, die für die Testung auf nützliche, wie z. B. katalytische Eigenschaften in Stücke geschnitten und anschließend zu Röhren verarbeitet werden können, um dann z. B. entsprechend DE-A-198 05 719 untersucht zu werden. Prinzipiell ist man nicht auf Metalle als Träger beschränkt, auch Formkörper aus Keramik oder Aktivkohle können so mit potentiellen Aktivmassen beschichtet werden.

#### Patentansprüche

40 1. Verfahren zur kombinatorischen Herstellung einer Bibliothek von Materialien in Form einer zweidimensionalen Matrix im Oberflächenbereich eines flächigen Substrats, bei dem mindestens zwei unterschiedliche sprühfähige Materialkomponenten aus mindestens zwei Sprühdüsen, die vom Substrat und voneinander beabstandet sind, auf dieselbe Seite des Substrats gesprüht werden, so daß in unterschiedlichen Oberflächenbereichen des Substrats Materialien mit unterschiedlicher Zusammensetzung erhalten werden.

45 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das flächige Substrat horizontal angeordnet ist und vertikal von oben besprüht wird, wobei sich die Sprühdüsen in einer zum flächigen Substrat parallelen Ebene befinden und im wesentlichen senkrecht zum flächigen Substrat ausgerichtet sind.

50 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat während oder nach dem Sprühen thermisch behandelt wird und somit eine Spraypyrolyse durchgeführt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die sprühfähigen Materialkomponenten ausgewählt sind aus Lösungen, Emulsionen, Suspensionen oder Pulvern von Elementen der Gruppen IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB oder VIII, Lanthanoiden, Actinoiden, IA, IIA, IIIA, IVA, VA, VIA oder deren Verbindungen oder Gemischen davon.

55 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Sprühen durch Ultraschallanregung erfolgt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das flächige Substrat während des Sprühens nicht bewegt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das flächige Substrat in einzelne definierte Plätze unterteilt ist, die räumlich voneinander abgegrenzt sind.

60 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das flächige Substrat während des Sprühens in mindestens eine Richtung innerhalb der Flächenebene verschoben wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das flächige Substrat in Form eines flächigen flexiblen Bandes vorliegt, das in Längsrichtung durch eine von den Sprühdüsen gebildete Sprühzone bewegt wird.

65 10. Verfahren zur kombinatorischen Testung von Bibliotheken von Materialien, die nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 erhalten werden, bei dem einzelne definierte Plätze des Substrats mit physikalischen und/oder chemischen Verfahren auf eine gewünschte Eigenschaft untersucht werden und sodann die Zusammensetzung der definierten Plätze des Substrats, für die die gewünschte Eigenschaft gefunden wurde, analysiert wird.